

**JP5247121**

**Patent number:** JP5247121  
**Publication date:** 1993-09-24  
**Inventor:** SHOBI HAJIME; SAWAMOTO HIROE  
**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD  
**Classification:**  
**- International:** **C08F8/12; C08F16/06; C08F8/00; C08F16/00;** (IPC1-7):  
C08F8/12; C08F16/06  
**- european:**  
**Application number:** JP19920050667 19920309  
**Priority number(s):** JP19920050667 19920309

**Report a data error here**

**Abstract of JP5247121**

**PURPOSE:** To obtain a star type polyvinyl alcohol useful as a polymer material by subjecting a vinyl ether to living cationic polymerization by using a specific initiator to give a three-chained or four-chained polyvinyl ether and treating the polyvinyl ether with an acid. **CONSTITUTION:** (A) A vinyl ether of formula II ( $R<3>$  is organic group composed of tertiary carbon, benzyl group derivative or trialkylsilyl group) is subjected to living cationic polymerization by using an adduct of an alkenyl ether of formula I ( $R<1>$  is H or methyl;  $R<2>$  is trifunctional or tetrafunctional organic group; (n) is 3 or 4) with a cation donative compound (e.g. trifluoroacetic acid) as an initiator and the reaction is stopped with a terminator to synthesize a star type polyvinyl alcohol of formula III (X is 1-10,000 integer; Z is residue of terminator; (n) is 3 or 4). (B) Then, the polyvinyl alcohol obtained by the process A is dissolved in an inert solvent and treated with a protonic acid gas or an aqueous solution of protonic acid at -40 to 100 deg.C to produce a star type polyvinyl alcohol of formula IV.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-247121

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 8/12	M G G	7167-4 J		
16/06	M K V	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全17頁)

(21)出願番号 特願平4-50667

(22)出願日 平成4年(1992)3月9日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 松原 初

大阪府吹田市岸辺北5-3-12-317

(72)発明者 澤本 裕枝

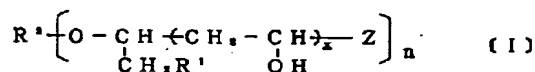
大阪府大阪市城東区関目4-10-36-519

(54)【発明の名称】 星型ポリビニルアルコール及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】 本発明の星型ポリビニルアルコールは、下記の一般式で表される。

【化1】

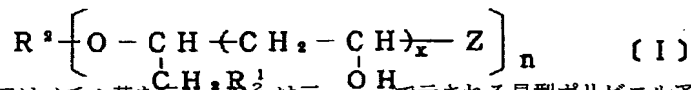


式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を表し、 $R^2$  は三価又は四価の有機基を表し、 $x$  は1~10000を表し、 $Z$  は停止剤残基を表し、 $n$  は3又は4を表す。

【効果】 本発明の星型ポリビニルアルコールは、本発明の製法により均一な長さの枝を有し、かつ分子量分布の狭いものであって、三本鎖又は四本鎖の星型を有しており、機能性ポリマーとして高度に利用することができるから、新規な繊維、紙加工剤、接着剤、フィルム、医療材料等として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式〔I〕

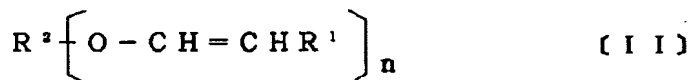


(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$  は三価又は四価の有機基を示し、 $x$  は1～10000の整数を示し、 $Z$  は停止剤残基を示し、 $n$  は3又は4を示す)

【化1】

【請求項2】一般式〔II〕

【化2】



(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$  は三価又は四価の有機基を示し、 $n$  は3又は4を示す。) で示されるアルケニルエーテルとカチオン供給化合物との

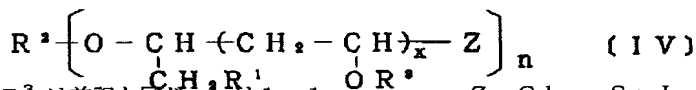
付加体を開始剤として、一般式〔III〕

【化3】

(式中、 $R^3$  は三級炭素からなる有機基、 $C H_2 = C H - O R^3$  はベンジル基誘導体又はトリアルキルシリル基を示す) で示されるビニルエーテルを重合させ、停止剤で反応を停止させて、一

般式〔IV〕〔III〕

【化4】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は前記と同じ。 $x$  は1～10000の整数を示し、 $Z$  は停止剤残基を示し、 $n$  は3又は4を示す) で示される星型ポリビニルエーテルを合成し、次いでこれを酸処理することを特徴とする、請求項1記載の星型ポリビニルアルコールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は星型ポリビニルアルコール及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリビニルアルコールの合成に関する研究は古くから行われており、多くは、カルボン酸ビニルをラジカル重合した後、ケン化することにより取得するものである。

【0003】しかしながら、このようなラジカル重合ではリビング重合をすることができず、分子量やその分布の制御が困難で、さらにはポリマーの形態の制御も困難であった。

【0004】また、*t*-ブチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニルトリメチルシリルエーテル等のビニルエーテルをカチオン重合した後、酸処理することによりポリビニルアルコールを取得することができることが知られている (S. Okamura, K. Kodama and T. Higashimura, Macromol. Chem., 53, 180 (1962), H. Ohgi and T. Sato, Polym. Prep., Japan 40, 3940 (1991))。しかし、これらは直鎖ポリマーの合成に限定されている。

【0005】東村らは、カチオン供給化合物であるHIとI<sub>2</sub>、ZnI<sub>2</sub>又は金属ハライド (ZnI<sub>2</sub>、ZnB

r<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、SnI<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、BF<sub>3</sub> OEt<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub>) とからなるパイナリー開始剤を用いると、イソブチルビニルエーテルがリビング重合し、分子量分布の狭いポリマーやブロックコポリマーを生成することができることを見出した (HI/I<sub>2</sub>系開始剤については、Macromolecules, 17, 3, 265-272 (1984)、HI/ZnI<sub>2</sub>については、Macromolecules, 20, 11, 2693-2696 (1987)、金属ハライドについては、Macromolecules, 22, 4, 1552-1557 (1989))。

【0006】この方法は直鎖ポリマーの合成に過ぎないが、これを発展させてゆくと、ビニルエーテルからのより効率的なポリマーの製造方法を確立できることが予想できた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】星型ポリマーは、一つの共通中心から放射状に伸びた枝分かれ鎖を三本以上持つ高分子であって、従来の線状高分子にはない物理特性を有する。そのなかで三本鎖又は四本鎖の星型ポリビニルアルコールは、例えば、繊維、フィルム、紙加工剤、接着剤、医用材料等の用途に利用でき、高分子材料として極めて利用価値の高い物質となりうる。

【0008】しかしながら、上記ポリビニルエーテルから誘導されたポリビニルアルコールは直鎖ばかりであって、三本鎖又は四本鎖の星型ポリビニルアルコールの合成は不可能であった。本発明の目的は、上記の点に鑑み、三本鎖又は四本鎖の星型ポリビニルアルコール、及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を

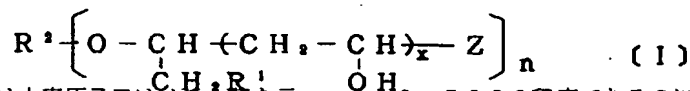
行う過程で、三官能性開始剤及び四官能性開始剤をみだし、これを用いてビニルエーテルのリビングカチオン重合により三本鎖及び四本鎖のポリビニルエーテルを合成することができることを知見し、これを更に酸処理することにより、目的とする星型ポリビニルアルコールを

取得することに成功し、本発明を完成したものである。

【0010】本発明に係る星型ポリビニルアルコールは、以下の一般式〔I〕で示すことができる。

【0011】

〔化5〕



【0012】式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$  は三価又は四価の有機基を示し、 $x$  は1～10000の整数を示し、 $Z$  は停止剤残基を示し、 $n$  は3又は4を示す。

【0013】上記の本発明化合物において、 $R^2$  で示される有機基は、星型の共通中心を構成する基となる。このような有機基としては、有機化合物であって中心から放射状に伸びた枝分かれ鎖を3～4本有し、これらの末端に同一のエーテル結合が可能な基をそれぞれ有するものを挙げることができる。

【0014】このようなエーテル結合が可能な基としては、例えば、エチル基等のアルキル基が適切である。またこのようなアルキル基は、 $R^2$  で示される有機基の構成部分として存在する酸素原子とエーテル結合をするか、又は、その構成部分として存在するカルボニル基とエステル結合をして $R^2$  中に存在するのが適切である。

【0015】 $R^2$  で示される有機基の代表例を、後記する本発明化合物の製造例中の表（表1～表8）に例示するが、本発明化合物の特徴に照らして、 $R^2$  がこれらのみに限定されないことは明らかである。

【0016】本発明化合物において、 $x$  は実質的な重合度を示す。 $x$  は1～10000の範囲内にある。通常の鎖状ポリビニルアルコールにおいてはその重合度は10

0～5000程度であるのに対して、本発明の星型ポリビニルアルコールにおいてはそれ以下のものもそれ以上のものもその範囲内に含むことができる。

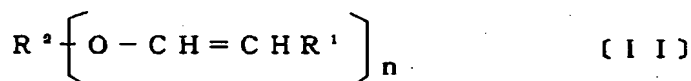
【0017】本発明化合物において、 $Z$  は本発明化合物の製造にあたって適用される重合反応を停止するために反応液に添加される重合停止剤の残基を示す。このような残基としては、例えば、アルコールの残基であるアルコキシ基、アミンの残基であるアミノ基を挙げることができ、更に詳しくは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等を挙げることができる。本発明化合物において、 $Z$  は本発明化合物の性質を特徴づけるものではない。

【0018】本発明化合物において、 $n$  は星型の鎖の数を示す。本発明化合物が三本鎖星型ポリビニルアルコールである場合には、 $n$  は3であり、四本鎖星型ポリビニルアルコールである場合には、 $n$  は4である。

【0019】本発明に係る星型ポリビニルアルコールは、以下の方法により製造することができる。即ち本発明においては、まず次の一般式〔II〕

【0020】

〔化6〕



【0021】（式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$  は三価又は四価の有機基を示し、 $n$  は3又は4を示す）で示されるアルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として、次の一般式〔I I

I〕

【0022】

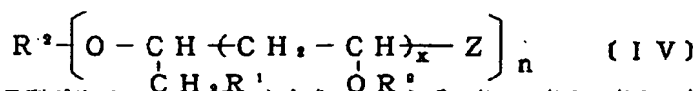
〔化7〕

【0023】（式中、 $R^3$  は二級炭素からなる有機基、ベンジル基誘導体又はトリアルキルシリル基を示す）で示されるビニルエーテルを重合させ、停止剤で反応を停

止させて、次の一般式〔I V〕

【0024】

〔化8〕



【0025】で示される星型ポリビニルエーテルを合成し、次いでこれを酸処理することにより、本発明の化合物〔I〕を取得することができる。本発明において〔I I〕で示される多官能アルケニルエーテルとしては、例

えば、表1、表2、表3、表4、表5、表6、表7及び表8に記載するものを挙げることができる。

【0026】

〔表1〕

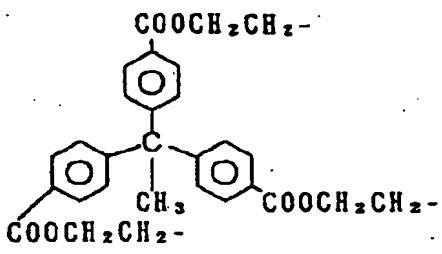
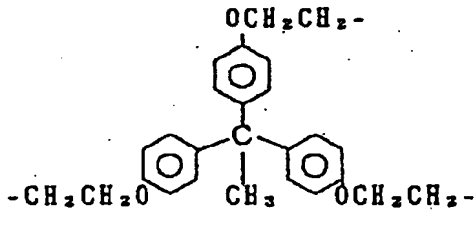
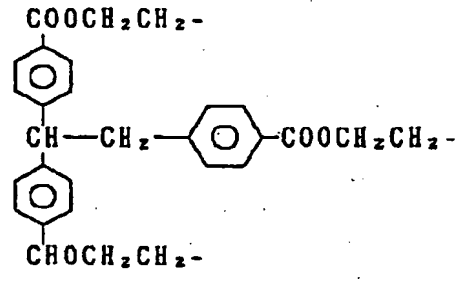
$R^1$ : 水素原子(-H)

三官能アルケ ニルエーテル	$R^2$
1,3,5-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,2,3-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,4-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,5-トリビニロキ シエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,2,3-トリビニロキ シエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,4-トリビニロキ シエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$

【0027】

【表2】

$R^1$ ; 水素原子(-H)

三官能アルケ ニルエーテル	$R^2$
1,1,1-トリス(4- ビロキシエトキシカルボ ニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4- ビロキシエトキシフェニ ル)エタン	
1,1,2-トリス(4- ビロキシエトキシカルボ ニルフェニル)エタン	

【0028】

【表3】

$R^1$ : 水素原子(-H)

三官能アルケ ニルエーテル	$R^2$
1,1,2-トリス(4- ビロキシエトキシフェニ ル)エタン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,1,1-トリス(4- ビロキシエトキシメチル フェニル)エタン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,1,1-トリス(4- ビロキシエトキシメチル) エタン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,1,2-トリス(4- ビロキシエトキシカルボ ニルメチル)エタン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\   \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,1,2-トリス(4- ビロキシエトキシメチル) エタン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\   \\ \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$

【0029】

【表4】



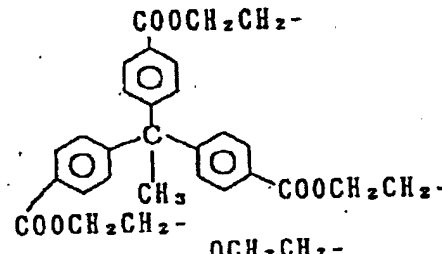
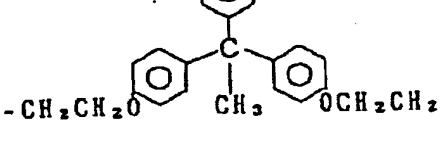
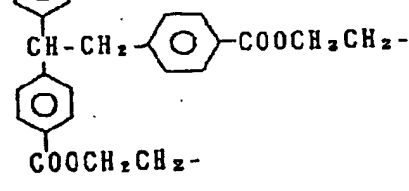
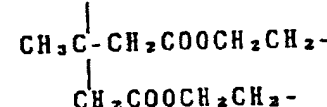
R<sup>1</sup>: メチル基(-CH<sub>3</sub>)

三官能アルケ ニルエーテル	R <sup>2</sup>
1,3,5-ベンゼントリ カルボン酸トリプロベニ ロキシエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,2,3-ベンゼントリ カルボン酸トリプロベニ ロキシエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,4-ベンゼントリ カルボン酸トリプロベニ ロキシエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,5-トリプロベニ ロキシエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,2,3-トリプロベニ ロキシエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,4-トリプロベニ ロキシエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$

【0030】

【表5】

R<sup>1</sup>: メチル基 (-CH<sub>3</sub>)

三官能アルケ ニルエーテル	R <sup>2</sup>
1,1,1-トリス(4- プロペニロキシエトキシカ ルボニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4- プロペニロキシエトキシフ ェニル)エタン	
1,1,2-トリス(4- プロペニロキシエトキシカ ルボニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4- プロペニロキシエトキシカ ルボニルフェニル)エタン	

【0031】

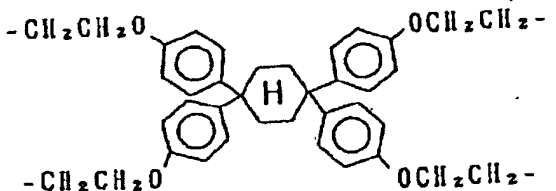
【表6】

$R^1$ : メチル基 ( $-\text{CH}_3$ )

三官能アルケ ニルエーテル	$R^2$
1,1,2-トリス(4- プロペニロキシエトキシフ ェニル)エタン	$  \begin{array}{c}  \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4 \\    \\  \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4 \\    \\  \text{OCH}_2\text{CH}_2-  \end{array}  $
1,1,1-トリス(4- プロペニロキシエトキシメ チル)エタン	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\    \\  \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\    \\  \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-  \end{array}  $
1,1,2-トリス(4- プロペニロキシエトキシカ ルボニルメチル)エタン	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\    \\  -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\    \\  \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2-  \end{array}  $
1,1,2-トリス(4- プロペニロキシエトキシメ チル)エタン	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\    \\  -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-  \end{array}  $

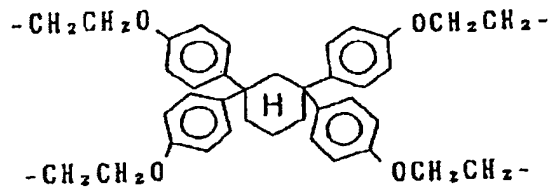
【0032】

【表7】

四官能アルケニルエーテル	$R^1$ ; -H 1, 1, 4, 4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン $R^1$ ; -CH <sub>3</sub> 1, 1, 4, 4-テトラキス[4-(2-プロベニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン
$R^2$	

【0033】

【表8】

四官能アルケニルエーテル	$R^1$ ; -H 1, 1, 3, 3-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン $R^1$ ; -CH <sub>3</sub> 1, 1, 3, 3-テトラキス[4-(2-プロベニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン
$R^2$	

【0034】多官能アルケニルエーテル〔I〕のうち、基 $R^2$ がエーテル結合を有する化合物は、例えば、対応する多官能アルコールをジメチルスルホキシド中、水酸化ナトリウムの存在下で2-クロロエチルビニルエーテル又は2-クロロエチルプロペニルエーテルと反応させることにより取得することができる。

【0035】また〔I〕のうち基 $R^2$ がエステル結合を有する化合物は、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル又は2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテルをトルエン中で水酸化ナトリウムによりナトリウム塩とし、これを対応する多官能カルボン酸クロライドと反応させることにより取得することができる。

【0036】本発明の方法において、カチオン供給化合物としては、例えば、CF<sub>3</sub>COOH、CCl<sub>3</sub>COOH、CH<sub>3</sub>COOH、HCOOH、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、HOP O(OC<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、HOPO(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、HOPO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、HI、HCl、HBr等を挙げるることができる。

【0037】本発明の方法においては、多官能アルケニルエーテル〔I〕とカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用いることができる。カチオン供給化合物をHBとして示すと、この付加体は、一般式〔V〕

【0038】

【化9】



【0039】(式中、Bはカチオン供給化合物のカチオン供給残部を示す)で示すことができる。一般式(V)で示される化合物は、例えば、窒素気流下において、室温で、四塩化炭素、n-ヘキサン、トルエン等の不活性溶媒(好ましくは、重合反応溶媒と同種のもの)中に多官能アルケニルエーテル(I)を溶解させ、ここにカチオン供給化合物HBを当量加えて反応させることにより生成させることができる。

【0040】このときの多官能アルケニルエーテル(I)とHBとのモル比は、実質的に三官能の場合は1:3が好ましく、四官能の場合は1:4が好ましい。反応温度は、通常-90~100℃が適当である。反応圧力は、通常常圧が適当であるが、加圧することもできる。反応時間は、10秒~24時間、好ましくは5分~1時間が選択される。

【0041】この方法によれば、反応は速やかに進行し、定量的に付加体(V)の溶液を取得することができる。この溶液から(V)を直接単離することができるが、単離しないで更に重合に供することもできる。

【0042】目的物であるポリマーの重合度は、ビニルエーテル(III)と付加体(V)とのモル比によって決まるので、所望する重合度に応じてこのモル比を設定することができ、三本鎖星型化合物を取得しようとするときには、モル比は3以上であり、四本鎖星型化合物を取得しようとするときには、モル比は4以上である。

【0043】本発明方法の重合用モノマーである(III)において、R<sup>3</sup>としては、例えば、以下のものを挙げることができる。三級炭素からなる有機基としては、t-ブチル、1, 1-ジメチル-1-プロピル、1-メチル、1-エチル-1-プロピル、1, 1-ジエチル-1-プロピル等を挙げることができる。

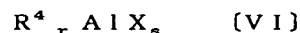
【0044】ベンジル基誘導体としては、ベンジル、p-メチルベンジル、m-メチルベンジル、o-メチルベンジル、p-クロロベンジル、m-クロロベンジル、o-クロロベンジル、p-メトキシベンジル、m-メトキシベンジル、o-メトキシベンジル等を挙げることができる。

【0045】トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル、メチルジエチルシリル、ジメチルエチルシリル、トリエチルシリル等を挙げることができる。(III)は単独で又は二以上を併用することにより用いることができる。

【0046】本発明においては、重合(リビング重合)を促進させるために以下の方法をとることができる。第一の方法は、生長炭素カチオンをルイス塩基で保護することにより副反応を防ぎ、有機アルミニウムを触媒とし

てリビング重合を行う方法である。第二の方法は、生長炭素カチオンに対する対アニオンの求核性をルイス酸によって調整し、副反応を防ぎ、リビング重合を行う方法である。

【0047】これらを更に詳しく説明する。第一の方法では、ルイス塩基の存在下、触媒として一般式



で示される有機アルミニウムを用いる。式中、R<sup>4</sup>は一価の有機基を示し、Xはハロゲン原子を示し、r及びsは、0、1、2又は3を示し、r+s=3の関係にある。

【0048】有機アルミニウム化合物(VI)としては、例えば、トリクロロアルミニウム、トリブromoアルミニウム、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブromid、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブromid、エチルアルミニウムジヨード、エチルアルミニウムジフルオリド、メチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジブromid、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブromid等を挙げることができる。

【0049】これらの有機アルミニウム化合物は、単独で又は二以上を組み合わせる用いることができる。その使用量は、一般にモル比で(III)/(VI)=2~10000の範囲がよく、10~5000がより好ましい。

【0050】また、共存するルイス塩基としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸フェニル、安息香酸エチル、p-クロロ安息香酸エチル、p-メチル安息香酸エチル、p-メトキシ安息香酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸t-ブチル等のエステル化合物、1, 4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、メトキシトルエン、プロピレンオキシド、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、アセタール等のエーテル化合物、ピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、2-メチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 6-ジ-t-ブチルピリジン等のピリジン誘導体等を挙げることができる。

【0051】これらのルイス塩基は、単独で又は二以上を組み合わせる用いることができる。これらはバルク状態で又は不活性溶媒中の溶液状態で使用することができる。これらは、ルイス塩基の使用量とアルケニルエーテ

ル〔I I〕の使用量との次の関係の範囲内において、ルイス塩基の塩基性に応じた量で反応系に添加される。

$0.001 \leq (\text{ルイス塩基の使用量}) / ([I I] \text{の使用量}) \leq 100$

上の関係において、ルイス塩基の使用量と〔I I〕の使用量の比が、0.001未満の場合、及び100を超える場合には、完全なリビング系になり難く、好ましくない。

【0052】第二の方法は、生長炭素カチオンに対する対アニオンを適度に活性化するのにルイス酸を用いるものであるが、そのルイス酸としては、例えば、ヨウ素、ハロゲン化亜鉛（I I）、ハロゲン化スズ（I I）等を挙げることができる。特に  $I_2$ 、 $ZnI_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnI_2$ 、 $SnCl_2$  が適当である。このルイス酸は、単独で又は二以上を組み合わせ用いることができる。その使用量は、一般にモル比で、アルケニルエーテル〔I I〕／ルイス酸が2～10000の範囲、好ましくは10～10000の範囲である。

【0053】本発明の重合反応形態としては、通常は溶液重合法を採用することができるが、バルク重合法その他も採用することができる。溶液重合においては、溶媒として  $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、四塩化炭素、塩化エチレン等の不活性溶媒を用いることができる。その反応温度は、通常-40～100℃の範囲で適宜設定することができる。反応圧力は、通常は常圧であるが、加圧することもできる。反応時間は、3秒～7日、好ましくは1分～24時間である。

【0054】本発明の重合反応は、リビング重合であるので、重合反応を終結させるには反応液に重合停止剤を添加する。このような重合停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、ジメチルアミン、ジエチルアミン等のアミン類のように、HZ（Zは停止剤残基）で示される化合物等を挙げることができる。

【0055】メタノールを用いる場合、アンモニア水を併用するのが好ましい。アンモニアは有機アルミニウム〔V I〕、ルイス酸及び金属ハロゲン化物の活性を失活させる働きを有する。

【0056】カチオン供給化合物HBに対する重合停止剤のモル比は1～10000がよく、より好ましくは1～1000がよい。生成したポリマーは、反応混合物を塩酸のような酸の水溶液、ついで水で洗浄し、溶媒を除去することによって回収することができる。

【0057】このようにして生成した本発明に係る星型ポリビニルエーテルは、以下の処理により、星型ポリビニルアルコールに変換することができる。ポリマーを、トルエン、エタノール、メタノール、1,4-ジオキサン、塩化メチレン等の不活性溶媒に溶解し、反応温度-40～100℃でポリマー中のビニルエーテルモノマー

単位に対して、当量～10000倍モル当量のプロトン酸ガス及びプロトン酸水溶液を加えることにより変換することができる。反応圧力は通常は常圧であるが、加圧することもできる。反応時間は3秒～7日、好ましくは1分～24時間がよい。

【0058】酸としては、塩化水素ガス、臭化水素ガス、ヨウ化水素ガス、塩酸水溶液、臭化水素水溶液、ヨウ化水素水溶液等を用いることができる。本発明の化合物〔I〕における重合度  $x$  は1～10000の範囲である。ラジカル重合でポリビニルアルコールを合成する場合には、重合度は通常は100以下のもの、又は5000以上のものを合成することは非常に困難であるが、本発明の方法によれば、 $x$  が1～10000（枝の重合度）のものを合成することができるので、三本鎖の本発明化合物で重合度3～30000の範囲、四本鎖の本発明化合物で重合度4～40000の範囲のものを所望により適宜取得することができる。

【0059】

【発明の効果】本発明の星型ポリビニルアルコールは、均一な長さの枝を有しかつ分子量分布の狭いものであるので、機能性ポリマーとしての展開を可能とし、新規な繊維、紙加工剤、接着剤、フィルム、医療材料等への応用に有用である。

【0060】

【実施例】以下に本発明の実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明する。なおモル濃度（モル/l）は、重合反応系の全容量に対する使用化合物のモルを示し、重量平均分子量  $M_w$ 、数平均分子量  $M_n$ 、及び比  $M_w/M_n$  は、光散乱ゲルパーミエーション・クロマトグラフィGPC（東ソー社製、“LS8000システム”、カラム：昭和電工社製“ポリスチレンゲルKF-802”、“KF-803”、“KF-804”；内径8mm、長さ300mm）により求めた。ポリマーの化学構造は<sup>1</sup>H-NMR（日本電子社製GSX-270、270MHz）により決定した。赤外吸収は、赤外分光光度計（日立製作所社製、“270-30”）で、融点は微量融点測定機（柳本製作所社製、“MP-S<sub>3</sub>”）で、それぞれ測定した。

【0061】また、ポリビニルアルコールの粘度平均重合度は、ウベローデ型粘度計を用い、30℃、アセトン中で測定した極限粘度より求めた。各実施例で用いた多官能アルケニルエーテル〔I I〕とカチオン供給化合物HBとの付加体は、室温で、窒素気流下で、十分に精製乾燥した不活性溶媒（重合反応溶媒と同種のもの）中に多官能アルケニルエーテル〔I I〕を溶解し、ここにカチオン供給化合物HBを当量加え、15分間攪拌することにより調製したものである。得られた付加体は、単離せずに、溶液状態で重合反応に供した。

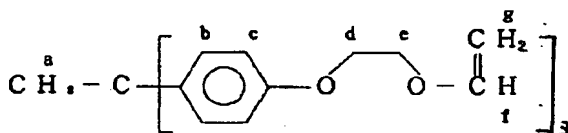
【0062】参考例1（三官能アルケニルエーテルの調製）

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つ口フラスコ中で、窒素雰囲気下にジメチルスルホキシド7.5mlに1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン10.0g(32.6ミリモル)を溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末23.5g(587ミリモル)を添加し、液を75℃で3時間攪拌した。ついで、この液に2-クロロエチルビニルエーテル59.7ml(587ミリモル)を加え、80℃で5時間反応を行った。反応混合物をジエチルエーテルで抽出処理した後、抽出液を乾燥し、粗結晶を得た。これをトルエン/ヘキサン(1:1)で再結晶し、1, 1, 1-トリス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]エタン(表2の2番目の化合物)を得た。収率62%、融点92~93℃。

IR:  $\nu_{C=C} = 1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Phenyl}} = 830\text{ cm}^{-1}$

【0063】

【化10】



【0064】

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (ppm): ピーク

a 2.05 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )

d 4.00 (t, 6H,  $-\text{CH}_2-$ )

e 4.15 (t, 6H,  $-\text{CH}_2-$ )

g 4.00と4.25 (dd, 6H,  $=\text{CH}_2$ )

f 6.50 (dd, 3H,  $=\text{CH}$ )

b 6.80 (d, 6H, 芳香族)

c 7.00 (d, 6H, 芳香族)

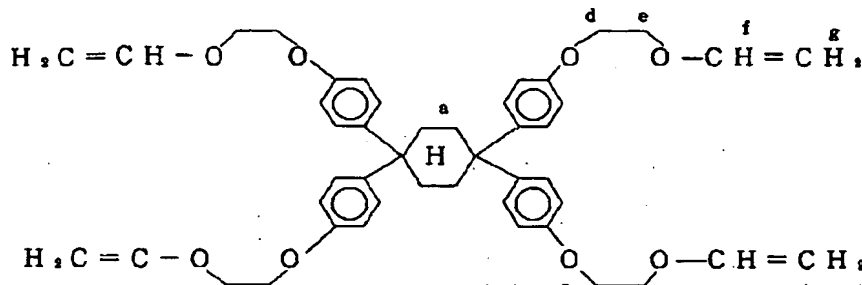
【0065】参考例2(四官能アルケニルエーテルの調製)

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つ口フラスコ中で、窒素雰囲気下にジメチルスルホキシド7.5mlに1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン10.0g(22.1ミリモル)を溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末21.2g(530ミリモル)を添加し、液を75℃で3時間攪拌した。ついで、この液に2-クロロエチルビニルエーテル53.9ml(530ミリモル)を加え、80℃で5時間反応を行った。反応混合物をジエチルエーテルで抽出処理した後、抽出液を乾燥し、粗結晶を得た。これをトルエン/ヘキサン(1:1)で再結晶し、1, 1, 4, 4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサン(表7の1番目の化合物)を得た。収率48%、融点137.5~139℃(淡黄色結晶)

IR (Nujol):  $\nu_{C=C} = 1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Phenyl}} = 830\text{ cm}^{-1}$

【0066】

【化11】



【0067】

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  (ppm): ピーク

a 2.25 (m, 8H, シクロヘキサン環)

d 4.00 (t, 8H,  $-\text{CH}_2-$ )

e 4.15 (t, 8H,  $-\text{CH}_2-$ )

g 4.00と4.25 (dd, 8H,  $=\text{CH}_2$ )

f 6.50 (dd, 4H,  $=\text{CH}$ )

b 6.80 (d, 8H, 芳香族)

c 7.00 (d, 8H, 芳香族)

【0068】実施例1

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したn-ヘキサン1.5ml中に、t-ブチルビニルエーテルを2.0ml(3.0モル/l)溶解し、そこへ0.5ml(1.2モル/l)の1, 4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへ、n-ヘキサンで希釈した1, 1, 1-

トリス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]エタン(参考例1の化合物)とトリフルオロ酢酸との付加体0.5ml(1.7ミリモル/l)、及びエチルアルミニウムジクロリドのヘキサン溶液0.5ml(5.0ミリモル/l)をこの順で添加して重合を開始し、0℃で3時間重合を継続した。その後、少量のアンモニア水を含むメタノール2mlの添加により重合を停止した。反応混合物をまず塩酸水溶液(8vol%)で、次に水で洗浄し、触媒残渣を除去した後、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。

【0069】その結果、 $M_n = 1.6 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.04$ の三本鎖星型ポリt-ブチルビニルエーテルが得られた。この $M_n$ の値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとした計算値 $1.8 \times 10^5$ とよく一致した。

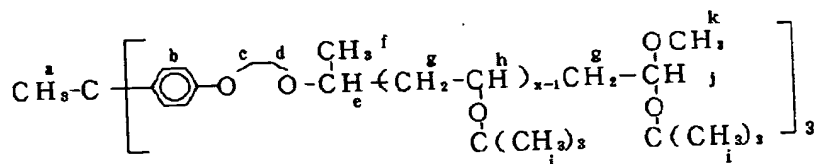
【0070】このポリマー1gをトルエン100mlに溶解させ、0℃で臭化水素ガスを10分間バブリングさせたら、白色粉末が沈殿した。この粉末を少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。このポリマーの<sup>1</sup>H-NMR、IRスペクトルより三本鎖星型ポリビニルアルコールであ

ることを確認した。このポリマーの粘度平均重合度は1700であり、計算値1800とよく一致した。

【0071】<三本鎖星型ポリ-tert-ブチルビニルエーテル>

【0072】

【化12】



【0073】<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> 中測定

δ (ppm): ピーク

i 0.90 (27xH, CH<sub>3</sub>)

f 1.20 (9H, CH<sub>3</sub>)

g 1.40~2.00 (6xH, -CH<sub>2</sub>-)

a 2.10 (3H, CH<sub>3</sub>)

d, e, h, k 3.00 ~ 4.00

c 4.10 (6H, -CH<sub>2</sub>-)

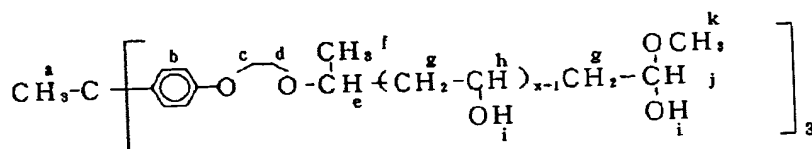
j 4.65 (3H, CH)

b 6.75~7.00 (12H, 芳香族)

【0074】<三本鎖星型ポリビニルアルコール>

【0075】

【化13】



【0076】<sup>1</sup>H-NMR 重水素化DMSO中測定

δ (ppm): ピーク

f 1.20 (9H, CH<sub>3</sub>)

g 1.40 (6xH, -CH<sub>2</sub>-)

a 2.10 (3H, CH<sub>3</sub>)

d, e, k 3.00 ~ 4.00

h 3.80 (3xH, -CH<sub>2</sub>-)

c 4.10 (6H, -CH<sub>2</sub>-)

j 4.80 (3H, CH)

i 4.20~4.70 (3xH, OH)

b 6.75~7.00 (12H, 芳香族)

【0077】実施例2

実施例1と同様にして、モノマーとしてベンジルビニルエーテル2.7ml (3.0モル/l)を用いて同様の操作で重合した。

【0078】その結果、Mn=3.2×10<sup>5</sup>、Mw/Mn=1.06の三本鎖星型ポリベンジルビニルエーテ

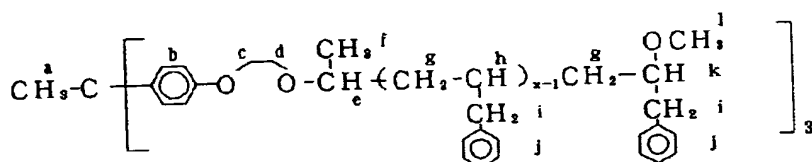
ルが得られた。このMnの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとした計算値3.4×10<sup>5</sup>とよく一致した。

【0079】このポリマー2gを1,4-ジオキサン100mlに溶解させ、ここに8N臭化水素水溶液10mlを加え、室温で10時間攪拌したところ、白色粉末が沈殿した。この粉末を少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。このポリマーの<sup>1</sup>H-NMR、IRスペクトルより三本鎖星型ポリビニルアルコールであることを確認した。このポリマーの粘度平均重合度は1600であり、計算値1800とよく一致した。

【0080】<三本鎖星型ポリベンジルビニルエーテル>

【0081】

【化14】



【0082】<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> 中測定

δ (ppm): ピーク

f 1.20 (9H, CH<sub>3</sub>)

g + i 1.40~2.00 (12xH, -CH<sub>2</sub>-)

a 2.10 (3H, CH<sub>3</sub>)

d, e, h, l 3.00 ~ 4.00



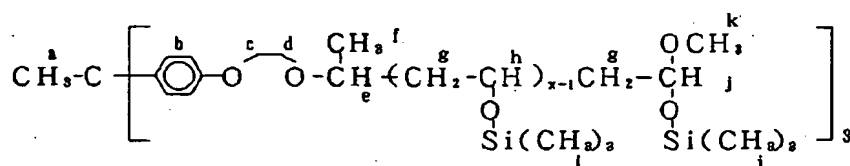
- c 4.10 (6H, -CH<sub>2</sub>-)  
 k 4.65 (3H, CH)  
 b 6.75~7.00 (12H, 芳香族)  
 j 7.10 (5xH, 芳香族)

<三本鎖星型ポリビニルアルコール> 実施例1と同じ。

【0083】実施例3

実施例1と同様にして、モノマーとしてトリメチルシリルビニルエーテル2.0ml (3.0モル/l) を用いて同様の操作で重合した。

【0084】その結果、Mn=2.0×10<sup>5</sup>、Mw/Mn=1.05の三本鎖星型ポリトリメチルシリルビニルエーテルが得られた。このMnの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとした計算値2.1×10



【0088】<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> 中測定

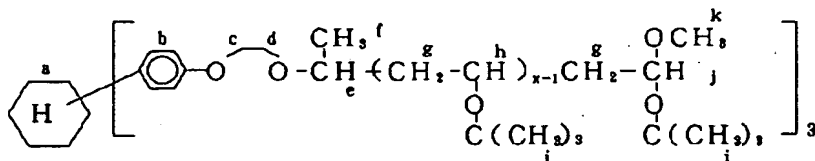
δ (ppm): ピーク

- i 0.90 (27xH, CH<sub>3</sub>)  
 f 1.20 (9H, CH<sub>3</sub>)  
 g 1.40~2.00 (6xH, -CH<sub>2</sub>-)  
 a 2.10 (3H, CH<sub>3</sub>)  
 d, e, h, k 3.00 ~ 4.00  
 c 4.10 (6H, -CH<sub>2</sub>-)  
 j 4.65 (3H, CH)  
 b 6.75~7.00 (12H, 芳香族)

<三本鎖星型ポリビニルアルコール> 実施例1と同じ。

【0089】実施例4

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したn-ヘキサン1.5ml中に、t-ブチルビニルエーテルを2.0ml (3.0モル/l) 溶解し、そこへ0.5ml (1.2モル/l) の1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへ、n-ヘキサンで希釈した1,1,4,4-テトラキス[4-(2-ヒドロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサン(参考例2の化合物)とトリフルオロ酢酸との付加体0.5ml (1.7ミリモル/l)、及びエチルアルミニウムジクロリドのn-ヘキサン溶液0.5ml (5.0ミリモル/l) をこの順で添加して重



【0094】<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> 中測定

<sup>5</sup> とよく一致した。

【0085】このポリマー1gをエタノール50mlに溶解させ、1N塩酸10mlを加え、室温で4時間攪拌したところ、白色粉末が沈殿した。この粉末を少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。このポリマーの<sup>1</sup>H-NMR、IRスペクトルより三本鎖星型ポリビニルアルコールであることを確認した。このポリマーの粘度平均重合度は1800であり、計算値1800と非常によく一致した。

【0086】<三本鎖星型ポリトリメチルシリルビニルエーテル>

【0087】

【化15】

合を開始し、0℃で2時間重合を継続した。その後、少量のアンモニア水を含むメタノール2ml (170ミリモル/l) の添加により重合を停止した。反応混合物をまず塩酸水溶液(8vol%)で、次に水で洗浄し、触媒残渣を除去した後、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。

【0090】その結果、Mn=1.7×10<sup>5</sup>、Mw/Mn=1.06の四本鎖星型ポリt-ブチルビニルエーテルが得られた。このMnの値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとした計算値1.8×10<sup>5</sup> とよく一致した。

【0091】このポリマー1gをトルエン100mlに溶解させ、0℃で臭化水素ガスを10分間バブリングさせたところ、白色粉末が沈殿した。この粉末を少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。このポリマーの<sup>1</sup>H-NMR、IRスペクトルより四本鎖星型ポリマーアルコールであることを確認した。このポリマーの粘度平均重合度は1700であり、計算値1800とよく一致した。

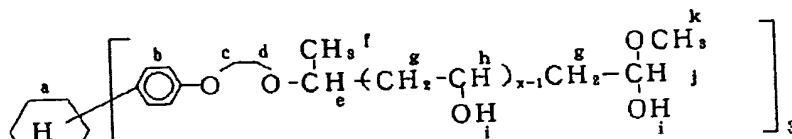
【0092】<四本鎖星型ポリt-ブチルビニルエーテル>

【0093】

【化16】

δ (ppm): ピーク

- i 0.90 (36xH, CH<sub>3</sub>)  
 f 1.20 (12H, CH<sub>3</sub>)  
 g 1.40~2.00 (8xH, -CH<sub>2</sub>-)  
 a 2.10~2.40 (8H, シクロヘキサン環)  
 d, e, h, k 3.00 ~ 4.00  
 c 4.10 (8H, -CH<sub>2</sub>-)



【0097】<sup>1</sup>H-NMR 重水素化DMSO中測定  
 δ (ppm):ピーク

- f 1.20 (12H, CH<sub>3</sub>)  
 g 1.40 (8xH, -CH<sub>2</sub>-)  
 a 2.10~2.40 (8H, シクロヘキサン環)  
 d, e, k 3.00 ~ 4.00  
 c 4.10 (8H, -CH<sub>2</sub>-)  
 i 4.20~4.70 (4xH, OH)  
 j 4.80 (4H, CH)  
 b 6.75~7.00 (16H, 芳香族)

#### 【0098】実施例5

実施例4と同様にして、モノマーとしてベンジルビニルエーテル2.7ml (3.0モル/l)を用いて同様の操作で重合した。

【0099】その結果、Mn=1.7×10<sup>5</sup>、Mw/Mn=1.05の四本鎖星型ポリベンジルビニルエーテ

- j 4.65 (4H, CH)  
 b 6.75~7.00 (16H, 芳香族)

【0095】<四本鎖星型ポリビニルアルコール>

【0096】

【化17】

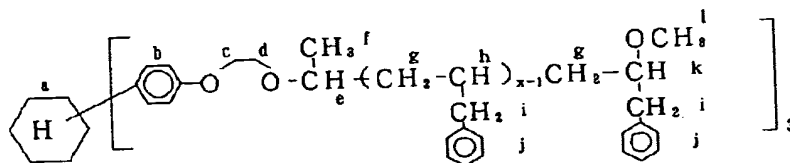
ルが得られた。このMnの値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとして計算値1.8×10<sup>5</sup>とよく一致した。

【0100】このポリマー2gを1,4-ジオキサン100mlに溶解させ、ここに8N臭化水素水溶液10mlを加え、室温で10時間攪拌したところ、白色粉末が沈殿した。この粉末を少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。このポリマーの<sup>1</sup>H-NMR、IRスペクトルより四本鎖星型ポリビニルアルコールであることを確認した。このポリマーの粘度平均重合度は1700であり、計算値1800とよく一致した。

【0101】<四本鎖星型ポリビニルベンジルビニルエーテル>

【0102】

【化18】



【0103】<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> 中で測定  
 δ (ppm):ピーク

- f 1.20 (12H, CH<sub>3</sub>)  
 g + i 1.40~2.00 (8xH, -CH<sub>2</sub>-)  
 a 2.10~2.40 (8H, シクロヘキサン環)  
 d, e, h, l 3.00 ~ 4.00  
 c 4.10 (8H, -CH<sub>2</sub>-)  
 k 4.65 (4H, CH)  
 b 6.75~7.00 (16H, 芳香族)  
 j 7.10 (20xH, 芳香族)

<四本鎖星型ポリビニルアルコール> 実施例4と同じ。

#### 【0104】実施例6

実施例4において、モノマーとしてトリメチルシリルビニルエーテル2.0ml (3.0モル/l)を用いて同様の操作で重合した。

【0105】その結果、Mn=2.0×10<sup>5</sup>、Mw/

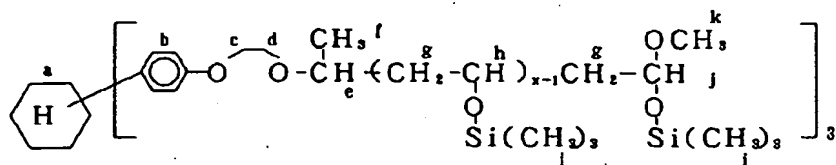
Mn=1.05の四本鎖星型ポリトリメチルシリルビニルエーテルが得られた。このMnの値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとして計算値2.1×10<sup>5</sup>とよく一致した。

【0106】このポリマー1gをエタノール50mlに溶解させ、1N塩酸10mlを加え、室温で4時間攪拌したところ、白色粉末が沈殿した。この粉末を少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。このポリマーの<sup>1</sup>H-NMR、IRスペクトルより四本鎖星型ポリビニルアルコールであることを確認した。このポリマーの粘度平均重合度は1800であり、計算値1800と非常によく一致した。

【0107】<四本鎖星型ポリトリメチルシリルビニルエーテル>

【0108】

【化19】



【0109】 $^1\text{H}$ -NMR  $\text{CDCl}_3$  中測定

$\delta$  (ppm): ピーク

i 0.90 (36xH,  $\text{CH}_3$ )

f 1.20 (12H,  $\text{CH}_3$ )

g 1.40~2.00 (8xH,  $-\text{CH}_2-$ )

a 2.10~2.40 (8H, シクロヘキサン環)

d, e, h, k 3.00 ~ 4.00

c 4.10 (8H,  $-\text{CH}_2-$ )

j 4.65 (4H, CH)

b 6.75~7.00 (16H, 芳香族)

<四本鎖星型ポリビニルアルコール> 実施例4と同

じ。

THIS PAGE BLANK (USPTO)